

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/10084

REC'D PCTO 07 FEB 2005

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

REC'D 29 AUG 2003

WIPO PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-229790

[ST.10/C]:

[JP2002-229790]

出願人

Applicant(s):

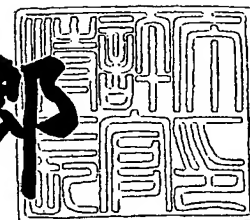
チッソ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045503

【書類名】 特許願

【整理番号】 770062

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/392  
C08G 77/06  
C08G 77/442

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1

【氏名】 大野 工司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1

【氏名】 辻井 敬宣

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1

【氏名】 福田 猛

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

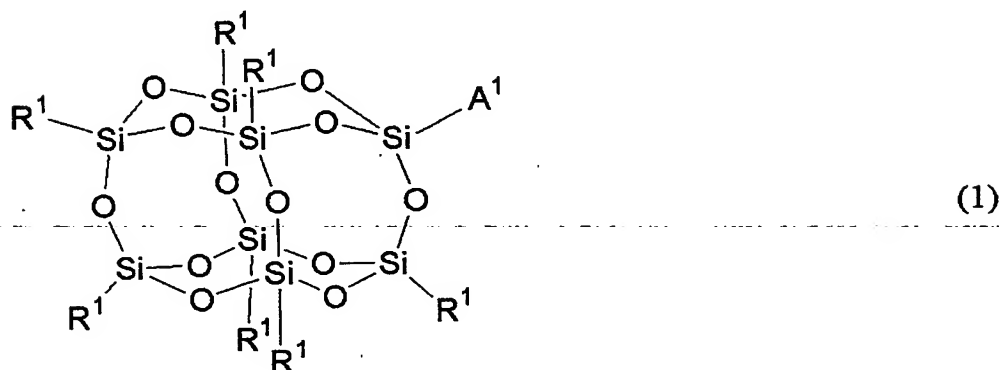
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるケイ素化合物。



式(1)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$ はハロゲン化スルフォニル基によって置換された有機基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項2】 式(1)中の7個の $R^1$ が、水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられ

てもよい。

【請求項3】式(1)中の7個の $R^1$ が、水素および炭素数1～30のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項4】式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1～20のアルケニルおよび、炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項5】式(1)中の7個の $R^1$ が、ナフチルおよび任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。  
但し、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項6】式(1)中の7個の $R^1$ が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項7】式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【請求項8】式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【請求項9】式(1)中の7個の $R^1$ が、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、請求項1に記載のケイ素

化合物。

但し、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてよい。

【請求項10】式(1)中の7個の $R^1$ がエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、または非置換のフェニルである、請求項1に記載のケイ素化合物。

【請求項11】式(1)中の7個の $R^1$ が非置換のフェニルである、請求項1に記載のケイ素化合物。

【請求項12】請求項1に記載の式(1)中の $A^1$ が、式(2)で示される基である、請求項1～11のいずれか1項に記載のケイ素化合物。



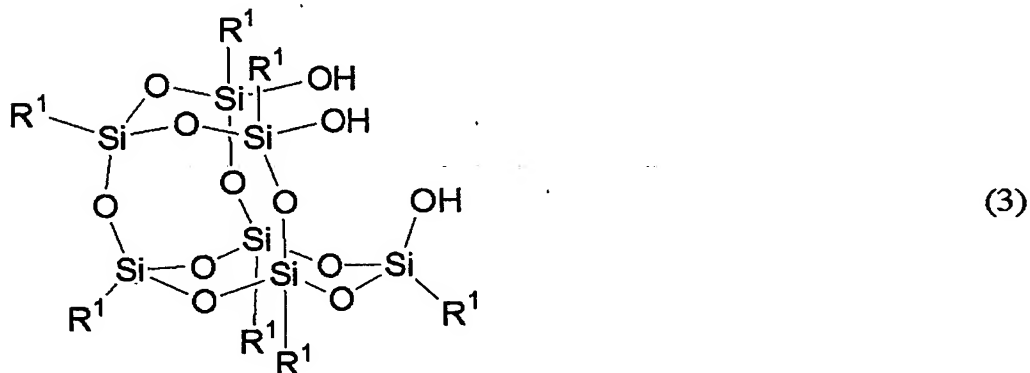
式(2)において、Xはハロゲンであり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $Z^1$ は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。この炭素数1～10のアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

【請求項13】式(2)中の $Z^1$ が $Z^2-C_2H_4-$ である、請求項12に記載のケイ素化合物。

但し、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。

【請求項14】式(2)において、 $Z^1$ が $-C_2H_4-$ であり、Xが塩素または臭素であり、aが0である、請求項12に記載のケイ素化合物。

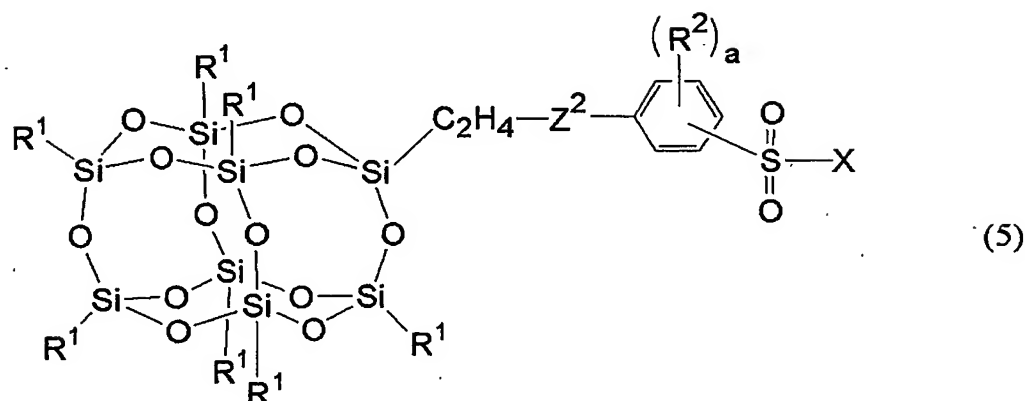
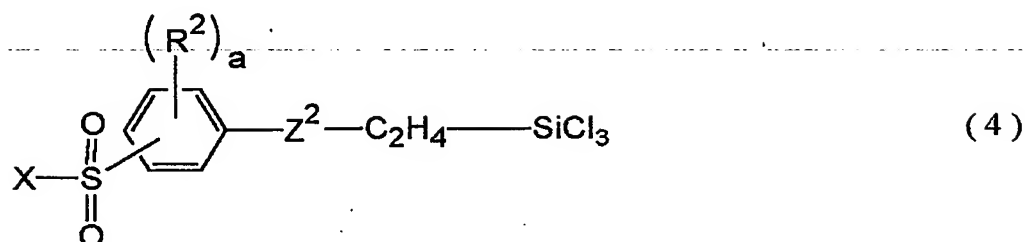
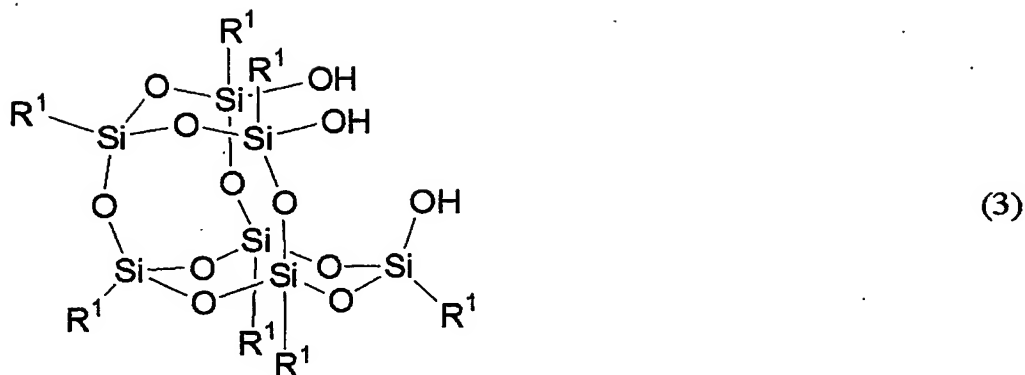
【請求項15】式(3)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(3)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項16】式(3)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(5)で示されるケイ素化合物の製造方法。





式(3)中の $R^1$ は、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で

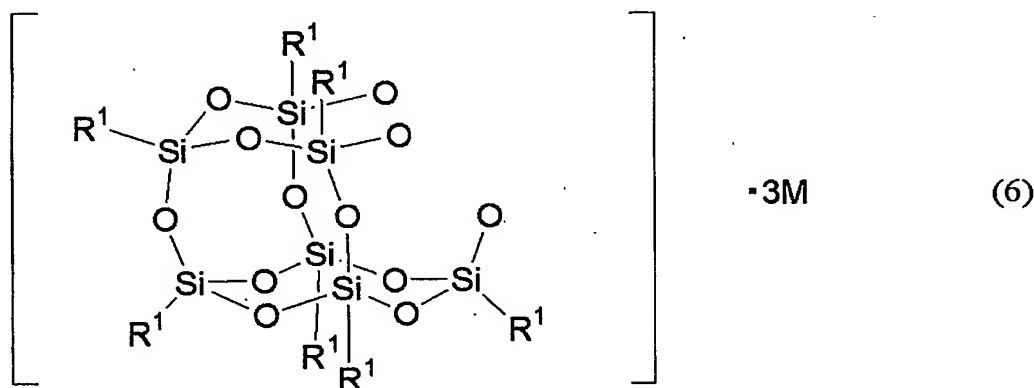
置き換えられてもよい。

そして、式(5)中の $R^1$ はこの $R^1$ と同一である。

式(4)において、Xはハロゲンであり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。この炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

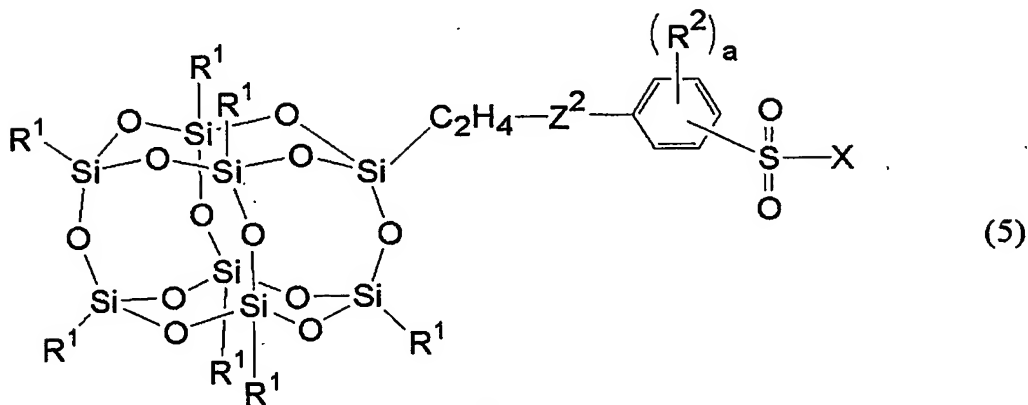
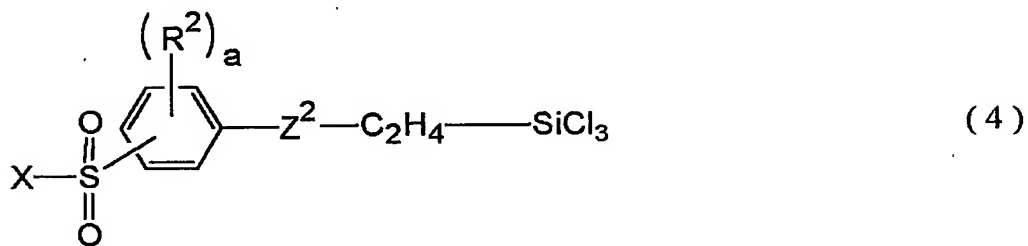
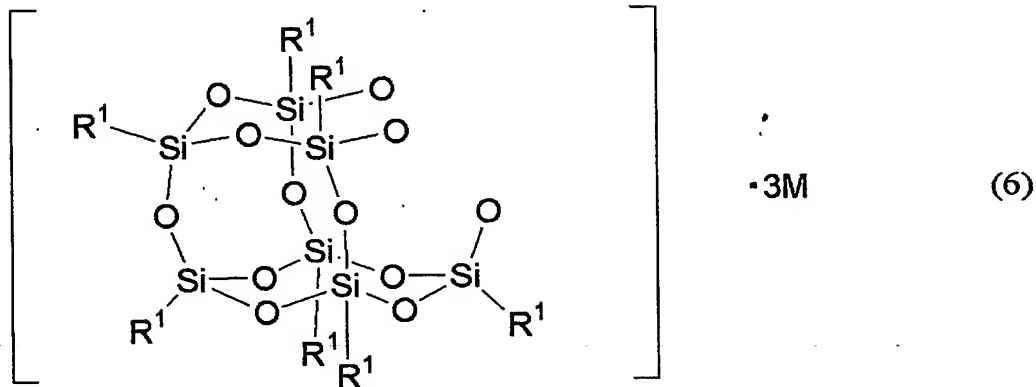
式(5)におけるX、 $R^2$ 、a、および $Z^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

【請求項17】式(6)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(6)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 18】式（6）で示される化合物に式（4）で示される化合物を反応させることを特徴とする、式（5）で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(6)において、 $R^1$ は炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。但し、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フ

エニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

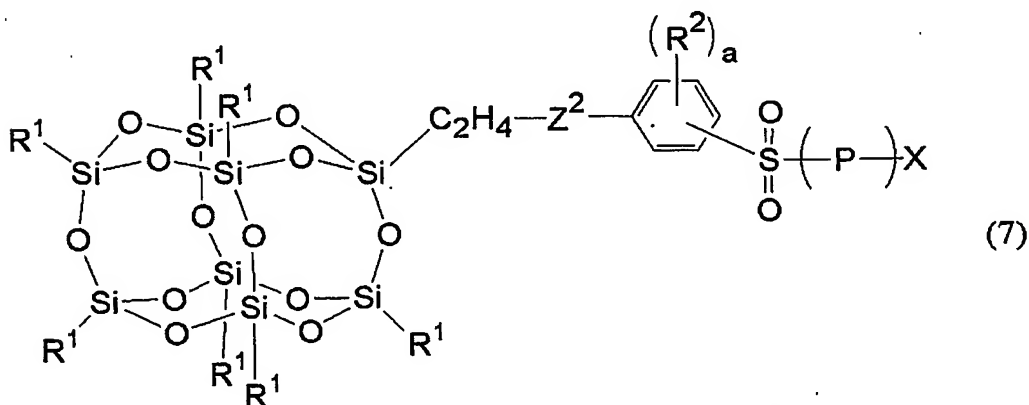
そして、式(5)中の $\text{R}^1$ はこの $\text{R}^1$ と同一である。

式(4)において、Xはハロゲンであり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、 $\text{Z}^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

式(5)におけるX、 $\text{R}^2$ 、a、および $\text{Z}^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

【請求項19】請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合することによって得られる重合体。

【請求項20】請求項18に記載の式(5)で示される化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合して得られる、式(7)で示される重合体。



式(7)における $\text{R}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{R}^2$ 、aおよびXの意味、並びにベンゼン環へのハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ の結合位置は、請求項18に記載の式(6)

におけるこれらと同一であり、Pはビニル系重合体である。

【請求項21】ビニル系単量体が（メタ）アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項19または20に記載の重合体。

【請求項22】ビニル系単量体が（メタ）アクリル酸誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項19または20に記載の重合体。

【請求項23】開始剤として請求項1に記載の式（1）で示される化合物を用い、触媒として遷移金属錯体を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法。

【請求項24】請求項18に記載の式（5）で示される化合物を開始剤として用い、触媒として遷移金属錯体を用いてビニル系単量体を重合することを特徴とする、請求項20に記載の式（7）で示される重合体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

高分子化合物が汎用的な構造形成材料としてのみならず、高度な機能や性能を有する高付加価値型材料として様々な分野で利用されるようになり、高分子材料を精密な設計のもとに製造することの重要性が増している。シルセスキオキサンを無機成分として含む有機-無機複合材料にあっても、新しい機能性高分子材料を創成することは極めて重要である。このような材料は、構造の明確な高分子化合物を合成し、その分子的な性質と分子集合体としての性質をそれぞれ精密に解析することによって両者の相関を明らかにし、これを設計指針とすることによって得られる。しかしながら、従来の有機-無機複合材料は、かならずしも構造制御された高分子を有機成分として含まず、また多くはシルセスキオキサンと有機ポリマーとの機械的なブレンド等により得られているので、複合体の分子集合体

としての構造を制御することは極めて困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

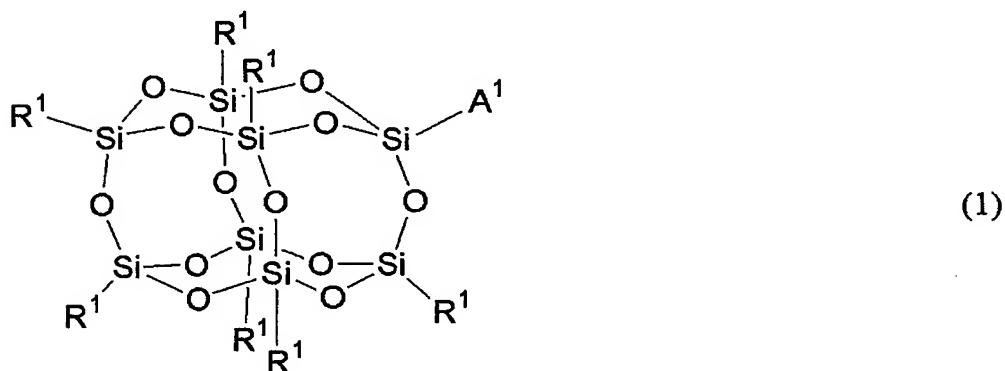
本発明の目的は、重合性単量体に対してリビングラジカル重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体を提供することによって、従来の有機-無機複合材料に関する上記の問題点を解決することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成からなる本発明によって解決される。

〔1〕式（1）で示されるケイ素化合物。



式（1）において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$ はハロゲン化スルフォニル基によって置換された有機基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

〔2〕式（1）中の7個の $R^1$ が、水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群

からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。  
 但し、この炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。  
 このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[3] 式(1)中の7個の $R^1$ が、水素および炭素数1~30のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1~30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[4] 式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1~20のアルケニルおよび、炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数1~20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

[5] 式(1)中の7個の $R^1$ が、ナフチルおよび任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

但し、この炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[6] 式(1)中の7個の $R^1$ が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまた

は炭素数 1～12 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。但し、この炭素数 1～12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

[7] 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてよい。

[8] 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される 1 つの基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のア



ルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $\text{—CH}_2\text{—}$ は $\text{—O—}$ または $\text{—CH=CH—}$ で置き換えられてよい。

[9] 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

但し、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $\text{—CH}_2\text{—}$ は $\text{—O—}$ で置き換えられてよい。

[10] 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ がエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、または非置換のフェニルである、[1]項に記載のケイ素化合物。

[11] 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が非置換のフェニルである、[1]項に記載のケイ素化合物。

[12] [1]項に記載の式(1)中の $\text{A}^1$ が、式(2)で示される基である、[1]～[11]のいずれか1項に記載のケイ素化合物。



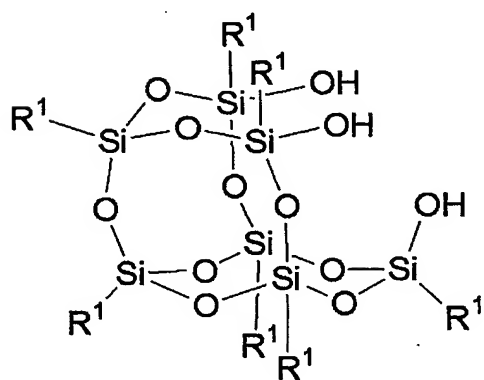
式(2)において、Xはハロゲンであり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $\text{Z}^1$ は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。この炭素数1～10のアルキレンにおいて、任意の $\text{—CH}_2\text{—}$ は $\text{—O—}$ 、 $\text{—COO—}$ または $\text{—OCO—}$ で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

[13] 式(2)中の $Z^1$ が $Z^2-C_2H_4-$ である、[12]項に記載のケイ素化合物。

但し、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。

[14] 式(2)において、 $Z^1$ が $-C_2H_4-$ であり、 $X$ が塩素または臭素であり、 $a$ が0である、[12]項に記載のケイ素化合物。

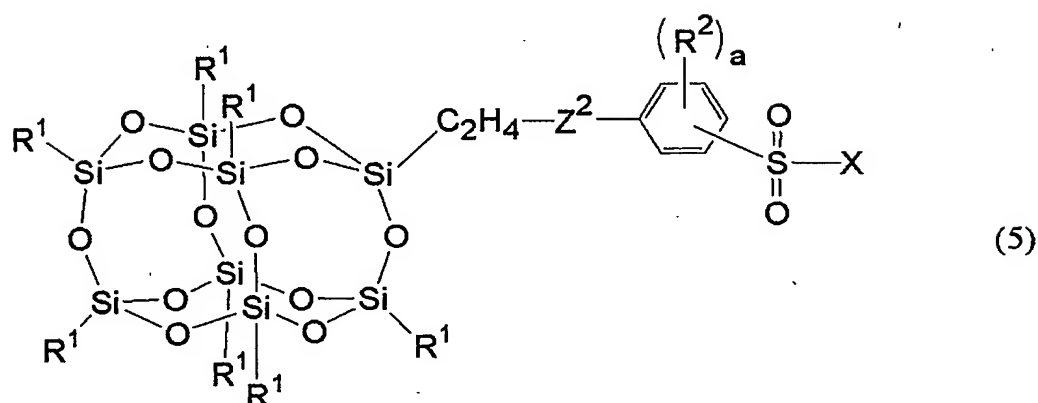
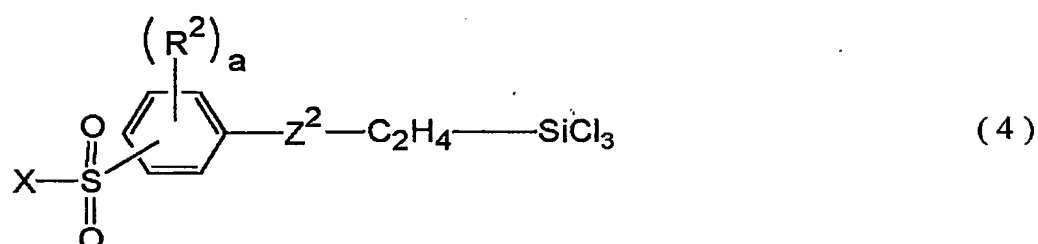
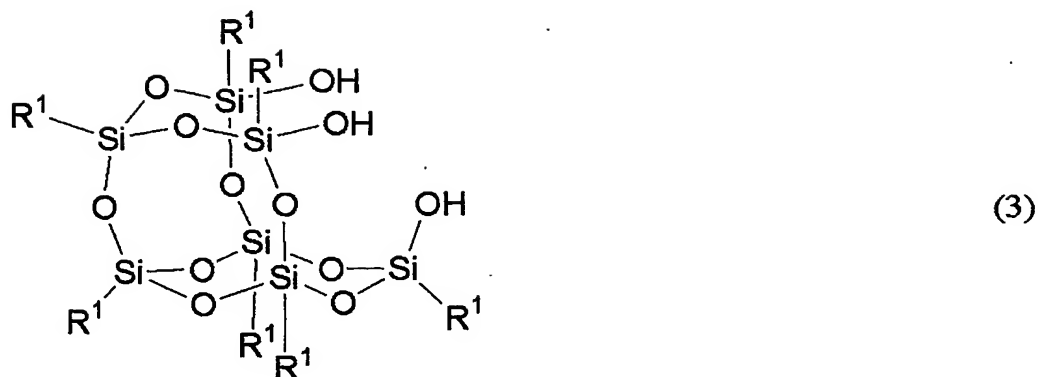
[15] 式(3)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、[1]項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



(3)

式(3)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[16] 式(3)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(5)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(3)中の $R^1$ は、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で

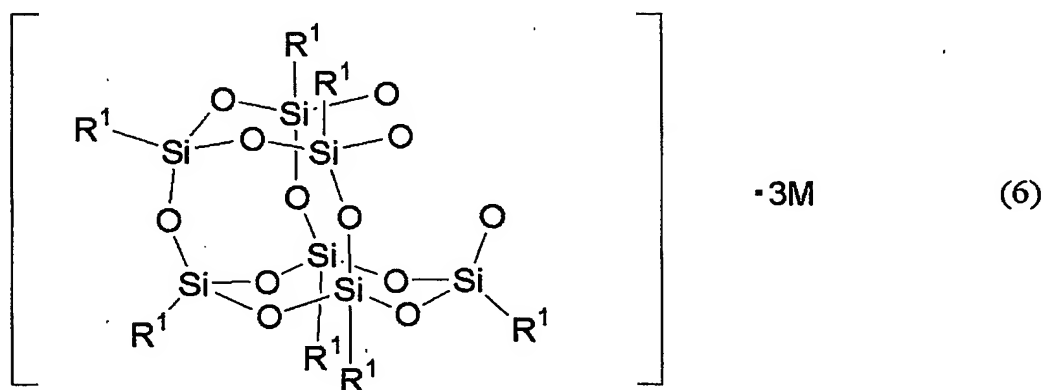
置き換えられてもよい。

そして、式(5)中の $R^1$ はこの $R^1$ と同一である。

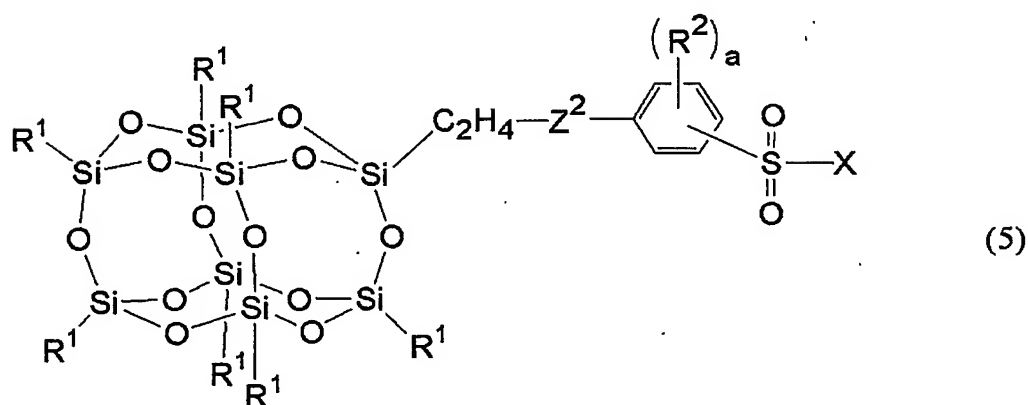
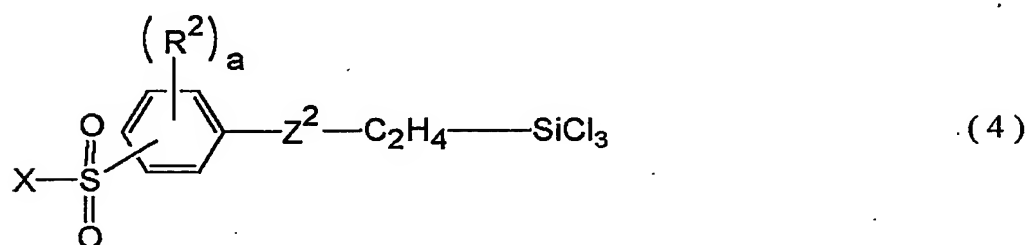
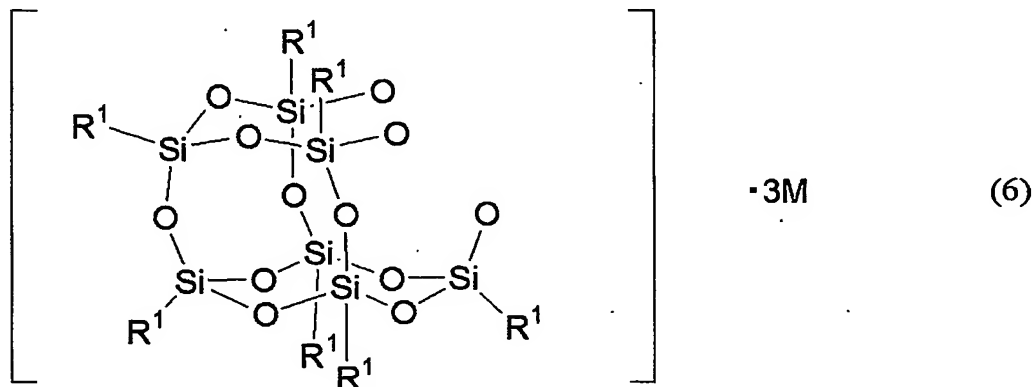
式(4)において、Xはハロゲンであり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $Z^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

式(5)におけるX、 $R^2$ 、 $a$ 、および $Z^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

[17] 式(6)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、[1]項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(6)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。



式(6)において、 $R^1$ は炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フ

エニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

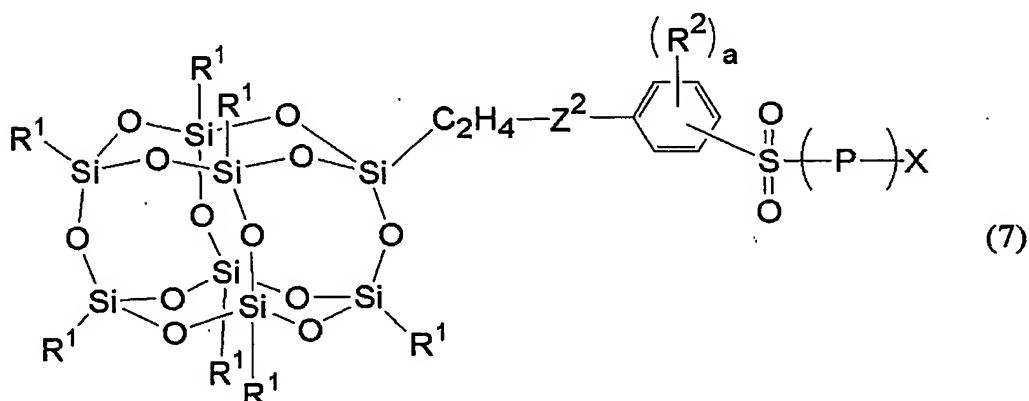
そして、式(5)中の $\text{R}^1$ はこの $\text{R}^1$ と同一である。

式(4)において、Xはハロゲンであり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、 $\text{Z}^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

式(5)におけるX、 $\text{R}^2$ 、a、および $\text{Z}^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

[19] [1] 項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合することによって得られる重合体

[20] [18] 項に記載の式(5)で示される化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合して得られる、式(7)で示される重合体。



式(7)における $\text{R}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{R}^2$ 、aおよびXの意味、並びにベンゼン環へのハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ の結合位置は、[18]項に記載の式(6)に

おけるこれらと同一であり、Pはビニル系重合体である。

[21] ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、[19]または[20]項に記載の重合体。

[22] ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、[19]または[20]項に記載の重合体。

[23] 開始剤として[1]項に記載の式(1)で示される化合物を用い、触媒として遷移金属錯体を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法。

[24] [18]項に記載の式(5)で示される化合物を開始剤として用い、触媒として遷移金属錯体を用いてビニル系単量体を重合することを特徴とする、[20]項に記載の式(7)で示される重合体の製造方法。

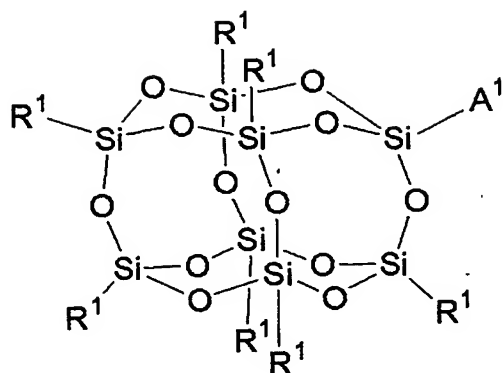
#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、アルキルおよびアルキレンは、いずれも直鎖の基であってよいし、分岐された基であってもよい。例えば、アルキル中の2つの $-CH_2-$ が、 $-O-$ および $-CH=CH-$ でそれぞれ置き換えられた基は、アルキルオキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルであり、これらの基におけるアルキル、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれも、直鎖の基であってよいし、分岐された基であってもよい。シクロアルキルおよびシクロアルケニルは、どちらも架橋環構造の基であってもよいし、そうでなくてもよい。本発明で用いる「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意に選択できることを示す場合に用いられる。但し、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよいと定義するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられる場合を含まないし、ケイ素原子に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられる場合も含まない。

#### 【0006】

本発明のケイ素化合物は式(1)で示される。以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物についても同様である。



(1)

## 【0007】

式(1)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である。すべての $R^1$ が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の $R^1$ が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる $R^1$ を有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

## 【0008】

$R^1$ がアルキルであるとき、その炭素数は1~45である。好ましい炭素数は1~30である。より好ましい炭素数は1~8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1~30の非置換のアルキル、炭素数2~29のアロコキシアルキル、炭素数1~8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロ



アルキレンで置き換えられた基、炭素数 2～20 のアルケニル、炭素数 2～20 のアルケニルオキシアルキル、炭素数 2～20 のアルキルオキシアルケニル、炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8 である。

## 【0009】

炭素数 1～30 の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数 1～30 のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数 2～29 のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの  $-CH_2-$  がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの  $-CH_2-$  がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

## 【0010】

炭素数 2～20 のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数 2～20 のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシ

ウンデシルである。炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-（3-シクロヘキセニル）エチル、5-（ビシクロヘプテニル）エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

#### 【0011】

式 (1) 中の  $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素原子、塩素原子および臭素である。炭素数 1～10 のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数 1～10 のアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

#### 【0012】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブromoフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-（1-メチルエチル）フェニル、4-（1, 1-ジメチルエチル）フェニル、4-（2-エチルヘキシル）フェニル、2, 4, 6-トリス（1-メチルエチル）フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、（4-メトキシ）フェニル、（4-エトキシ）フェニル、（4-プロポキシ）フェニル、（4-ブトキシ）フェニル、（4-ペンチルオキシ）フェニル、（4-ヘプチルオキシ）フェニル、（4-デシルオキシ）フェニル、（4-オクタデシルオキシ）フェニル、4-（1-メチルエトキシ）

フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1,1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

## 【0013】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

## 【0014】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3,5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2,3,5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2,3,6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブromo-4-メチルフェニル、2,5-ジブromo-4-メチルフェニル、3,5-ジブromo-4-メチルフェニル、2,3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブromo-4-メトキシフェニル、3,5-ジブromo-4-メトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルなどである。

## 【0015】

次に、式(1)中の $R^1$ が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は

1～8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

## 【0016】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

## 【0017】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-

(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1-(3-クロロフェニル) エチル、1-(4-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) プロピル、2-(2-クロロフェニル) プロピル、1-(4-クロロフェニル) ブチルなどである。

## 【0018】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル) エチル、3-(4-ブロモフェニル) プロピル、3-(3-ブロモフェニル) プロピル、4-(4-ブロモフェニル) ブチル、1-(4-ブロモフェニル) エチル、2-(2-ブロモフェニル) プロピル、2-(4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

## 【0019】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル) エチル、2-(3-メチルフェニル) エチル、2-(2, 5ジメチルフェニル) エチル、2-(4-エチルフェニル) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) ブチル、(4-(1-メチルエチル) フェニル) メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1-メチルエチル) フェニル) プロピル、2-(3-(1-メチルエチル) フ

エニル) プロピルなどである。

# 【0020】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロプロチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロプロチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロプロチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロプロチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

# 【0021】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、2-(3-(メトキシメチル)フェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピル

などである。

# 【0022】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

# 【0023】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2, 5-ジメトキシ-3, 4, 6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニル

メチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

## 【0024】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

## 【0025】

アルキレンの-CH<sub>2</sub>-が-O-または-CH=CH-で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

## 【0026】

R<sup>1</sup>の最も好ましい例は、炭素数2~8のアルキル(エチル、イソブチル、イソオクチルなど)フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。



## 【0027】

式(1)中の $A^1$ は、ハロゲン化スルフォニル基を有する有機基である。このハロゲン化スルフォニル基をラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization) 法が知られている。この方法では、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心の金属原子とする金属錯体を触媒として用いる。この原子移動ラジカル重合において、ハロゲン化スルフォニル基が優れた重合開始能を有することが知られている。そして、この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、化合物(1)は、遷移金属錯体の存在下で優れた重合開始能を有し、リビング重合性を維持し続けることができる。そして化合物(1)は、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合を開始させることが可能である。

## 【0028】

なお、ハロゲン化スルフォニル基は強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を反応させることにより、各種シルセスキオキサン誘導体を合成することができる。例えば、酸性条件下で加水分解することによるスルホン酸への変換、加水分解によってスルホン酸へ変換し、次いで水酸化ナトリウムで処理することによるスルホン酸塩への変換、塩基性条件下で種々のアルコール類と反応させることによるスルホン酸エステルへの変換、アンモニアまたはアミンで処理することによるスルホン酸アミドへの変換が可能である。このような反応性を有するため、本発明のケイ素化合物を保護基として利用することが可能であるし、またスルホン酸アミドの誘導体を、スルファ剤 (例えば、抗細菌薬など) として利用することも可能である。各種の還元剤 (例えば、水素化リチウムアルミニウムなど) を用いてメルカプト基への変換を行うことも可能である。各種芳香族系のグリニヤール試薬によって、芳香族スルホンへ誘導することもできる。即ち、化合物(1)は、重合開始剤としてだけでなく、各種の有機合成に有用な中間体として活用することができる。

## 【0029】

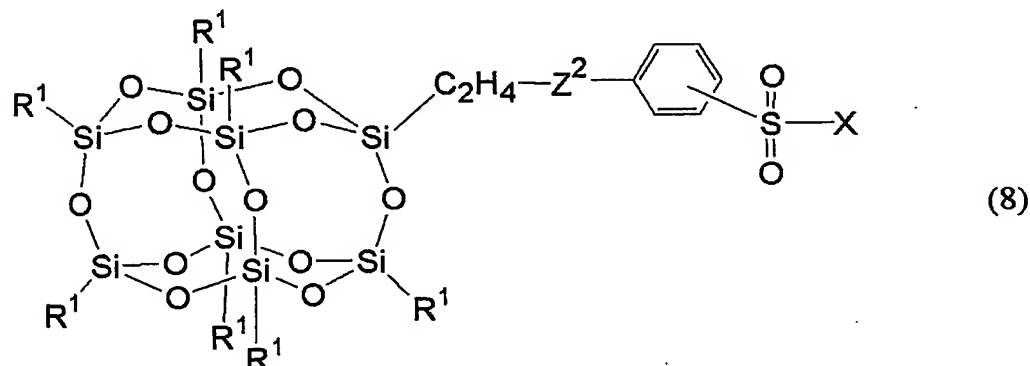
$A^1$ の好ましい例は、式(2)で示される基である。



式 (2) において、X はハロゲンであり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～3 のアルキルであり、 $a$  は 0～2 の整数であり、 $\text{Z}^1$  は単結合または炭素数 1～10 のアルキレンである。炭素数 1～10 のアルキレンにおいて、任意の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  または  $-\text{OCO}-$  で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよび  $\text{R}^2$  のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。そして、 $\text{Z}^1$  は  $\text{Z}^2-\text{C}_2\text{H}_4-$  であることが好ましい。このとき  $\text{Z}^2$  は、単結合または炭素数 1～8 のアルキレンであって、このアルキレン中の隣接しない一個以上の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  または  $-\text{OCO}-$  で置き換えられてもよい。最も好ましい  $\text{Z}^2$  の例は  $-\text{C}_2\text{H}_4-$  である。ハロゲンの例は、Cl、Br、I などである。原子移動ラジカル重合の開始基としては、Cl および Br が最も好ましい。好ましい  $a$  は 0 である。

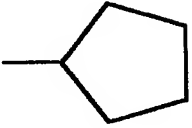
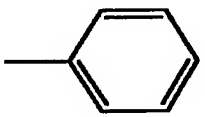
### 【0030】

次に、本発明のケイ素化合物について、その具体例の一部を、表 1 で定義される記号を用いて表 2 および 3 に示す。これらの例は、下記の式 (8) についての例である。この式において、 $\text{R}^1$  は、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、またはフェニルであり、 $\text{Z}^2$  は単結合または  $-\text{CH}_2-$  である。



【0031】

&lt;表1&gt;

| 記 号 | 化 学 式   |
|-----|---|
| Et  | $\text{—C}_2\text{H}_5$   |
| iBu | $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  |
| iOc | $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$            |
| CP  |  |
| Ph  |  |
| —   | 単結合   |
| C1  | $\text{—CH}_2\text{—}$  |
| C2  | $\text{—C}_2\text{H}_4\text{—}$   |
| C3  | $\text{—C}_3\text{H}_6\text{—}$   |
| C4  | $\text{—C}_4\text{H}_8\text{—}$   |
| C5  | $\text{—C}_5\text{H}_{10}\text{—}$  |
| CL  | $\text{—Cl—}$   |
| BR  | $\text{—Br—}$   |

【0032】

&lt;表2&gt;

| No. | R <sup>1</sup> | Z <sup>2</sup> | X  | 式(8)  |
|-----|----------------|----------------|----|---|
| 1   | Et             | -              | CL | (Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 2   | iBu            | -              | CL | (iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 3   | iOc            | -              | CL | (iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 4   | CP             | -              | CL | (CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 5   | Ph             | -              | CL | (Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 6   | Et             | C1             | CL | (Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 7   | iBu            | C1             | CL | (iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 8   | iOc            | C1             | CL | (iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 9   | CP             | C1             | CL | (CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 10  | Ph             | C1             | CL | (Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 11  | Et             | C2             | CL | (Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 12  | iBu            | C2             | CL | (iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 13  | iOc            | C2             | CL | (iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 14  | CP             | C2             | CL | (CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 15  | Ph             | C2             | CL | (Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 16  | Et             | C3             | CL | (Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 17  | iBu            | C3             | CL | (iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 18  | iOc            | C3             | CL | (iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 19  | CP             | C3             | CL | (CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 20  | Ph             | C3             | CL | (Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |

【 0 0 3 3 】

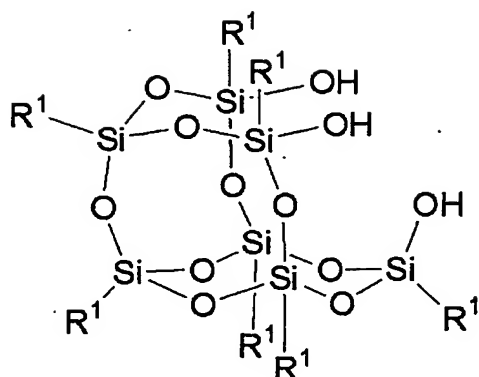
&lt;表 3&gt;

| No. | R <sup>1</sup> | Z <sup>2</sup> | X  | 式(8)  |
|-----|----------------|----------------|----|---|
| 1   | Et             | -              | BR | (Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 2   | iBu            | -              | BR | (iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 3   | iOc            | -              | BR | (iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 4   | CP             | -              | BR | (CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 5   | Ph             | -              | BR | (Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 6   | Et             | C1             | BR | (Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 7   | iBu            | C1             | BR | (iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 8   | iOc            | C1             | BR | (iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 9   | CP             | C1             | BR | (CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 10  | Ph             | C1             | BR | (Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 11  | Et             | C2             | BR | (Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 12  | iBu            | C2             | BR | (iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 13  | iOc            | C2             | BR | (iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 14  | CP             | C2             | BR | (CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 15  | Ph             | C2             | BR | (Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 16  | Et             | C3             | BR | (Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 17  | iBu            | C3             | BR | (iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 18  | iOc            | C3             | BR | (iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> |
| 19  | CP             | C3             | BR | (CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |
| 20  | Ph             | C3             | BR | (Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>  |

表 2 および表 3 の例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。そして、式 (1) において、R<sup>1</sup> が非置換のフェニルである化合物が最も好ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。本発明の好ましい原料は、式 (3) で示されるシラノール基を有するケイ素化合物である。

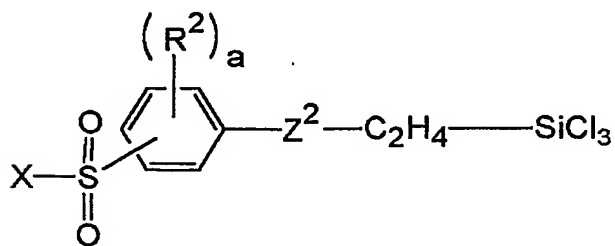


(3)

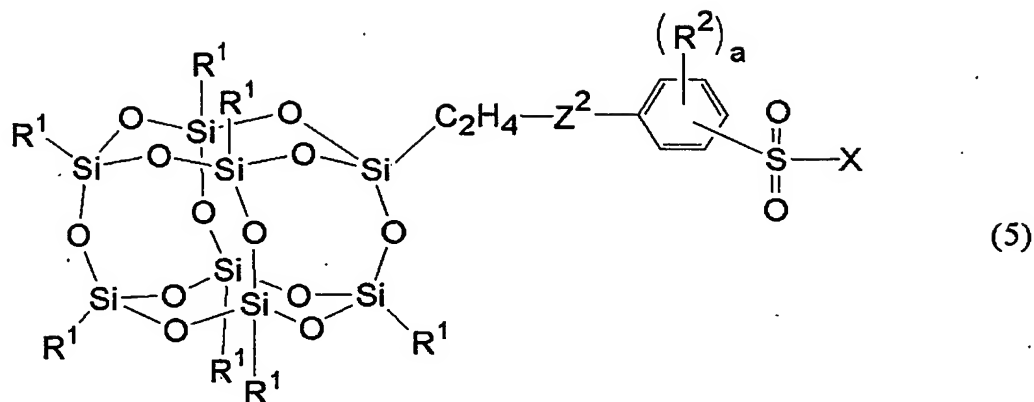
式(3)中のR<sup>1</sup>は、式(1)中のR<sup>1</sup>と同一である。このような化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることで合成することができる。例えば、Frank J. Feherらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または環流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式(3)においてR<sup>1</sup>がシクロペンチルである化合物を得ている (Organometallics, 10,2526-(1991)、Chemical European Journal, 3,No.6,900-(1997))。シラノール (Si-OH) の反応性を利用し、化合物(3)にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることによって、化合物(1)を製造することができる。

## 【0035】

好ましいハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランは、化合物(4)である。化合物(3)に化合物(4)を反応させることにより、化合物(5)が得られる。



(4)



【0036】

化合物(3)を市販品として入手することを考慮すると、式(3)中の $R^1$ の好ましい例は、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル、およびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。そして、式(4)および式(5)中のその他の記号の意味は前記の通りである。ハロゲン化スルホニル基および $R^2$ の結合位置についても前記の通りである。

【0037】

化合物(3)と化合物(4)から化合物(5)を合成するには、“Corner-capping reaction”と称される方法(いわゆる求核置換を利用する反応であり、例えばMacromolecules, 28, 8435- (1995)に記載されている。)を採用することができる。化合物(4)の例は、2-(4-クロロスルフォニル)エチルトリクロロシラン、3-(4-クロロスルフォニル)プロピルトリクロロシランなどであるが、これらに限定されるわけではない。

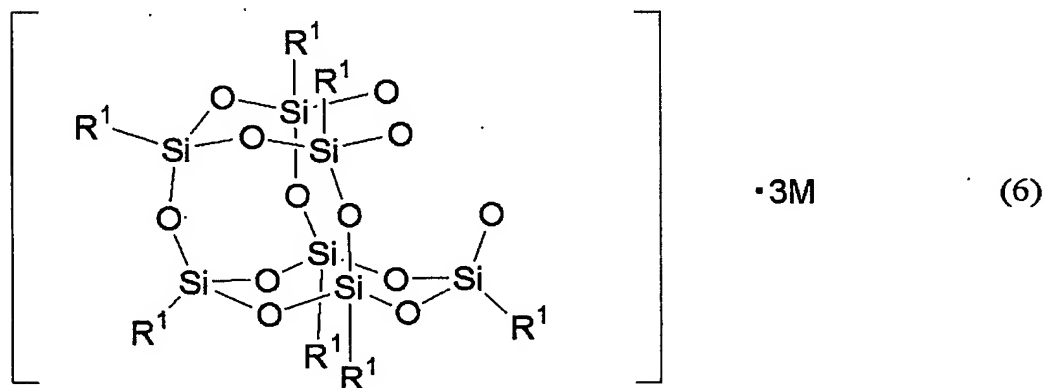
【0038】

この求核置換反応に用いる溶剤の選択条件は、化合物(3)および化合物(4)

）と反応しないこと、および充分脱水されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフランである。化合物（４）の好ましい使用量は、化合物（３）の  $\text{Si}-\text{OH}$ （シラノール）基の全てに反応させる場合、 $\text{Si}-\text{OH}$  基に対する当量比で 1～5 倍である。そして、この反応時においては、シラノールの水素とクロロシランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はないが、トリエチルアミンを用いることが最も好ましい。トリエチルアミンの好ましい使用量は、化合物（３）の  $\text{Si}-\text{OH}$  基に対する当量比で 3～5 倍である。反応温度は、副反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。ただ、原料の仕込み時には、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は室温下で行ってもよい。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するに十分な時間であれば特に制限はなく、通常 13 時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

## 【0039】

本発明で用いるもう一つの好ましい原料は、式（６）で示されるシルセスキオキサン化合物である。



化合物（６）は、３官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することにより得られるシルセスキオキサンオリゴマーを、有機溶剤中で１価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。３官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水およびアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによって也得られる。いずれの方法の場合も、短時間、且



つ高収率で化合物(6)を製造することができる(例えば、出願番号PCT/J P 0 2 / 0 4 7 7 6等を参照)。化合物(6)は、化合物(3)のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれば、容易かつ高収率でその誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として $\text{-ONa}$ を有するため、誘導体の合成反応にクロロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(1)は、化合物(6)とハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランとから、容易に得ることができる。

## 【0040】

化合物(6)を用いる場合も、前記の化合物(4)を反応させて化合物(5)とすることが好ましい。式(6)中の $\text{R}^1$ は式(1)中の $\text{R}^1$ と同一であるが、その好ましい例は式(3)における場合と同様である。式(6)中のMは1価のアルカリ金属原子である。そして、好ましいアルカリ金属はナトリウム、カリウムなどであり、最も好ましい例はナトリウムである。化合物(6)に化合物(4)を反応させて化合物(5)とする反応も、化合物(3)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(4)の好ましい使用量は、化合物(6)の $\text{Si-ONa}$ 基に対する当量比で1~5倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的としてトリエチルアミンなどを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、トリエチルアミンを用いてもよい。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(6)中の $\text{Si-ONa}$ に対する当量比で3~5倍であることが好ましい。反応に際して用いる溶剤、反応温度および反応時間については、化合物(3)を用いる反応の場合と同様である。

## 【0041】

未反応の原料化合物や溶剤(以下、併せて「不純物」と称することがある。)を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(5)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再結晶操作による精製法の利用が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(5)お

よび不純物をともに溶解する溶剤に溶解させる。このときの化合物（５）の好ましい濃度は、大まかに言えば１～１５重量％である。次に、当該溶液を濃縮装置、例えばロータリーエバポレータによって、減圧条件下、結晶が析出し始めるまで濃縮する。その後、大気圧に戻し、室温または低温条件下に保持する。その後、フィルター濾過や遠心分離に付することで、不純物を含む溶剤と析出した固体成分とを分離することができる。もちろん不純物を含む溶剤中には、目的とする化合物も含まれるため、上記操作を繰り返し行うことで、化合物（５）の回収率を挙げることも可能である。

#### 【0042】

再結晶に用いる好ましい溶剤の選択条件は、化合物（６）と反応しないこと、濃縮前の段階において化合物（６）および不純物を溶解させること、濃縮時において不純物のみを溶解し化合物（６）を効率よく析出させること、比較的低い沸点を有することなどである。このような条件を満足させる好ましい溶剤の例はエステル類である。特に好ましい溶剤は酢酸エチルである。そして、さらに精製度をあげるためには、再結晶操作の繰り返し回数を多くすればよい。

#### 【0043】

次に、重合開始剤として化合物（１）を適用できるビニル系単量体について説明する。このビニル系単量体は、重合性二重結合を有する単量体である。重合性二重結合を２個以上有する多官能単量体でもよい。重合性二重結合を１個有する単官能単量体のうち（メタ）アクリル酸系モノマーの例は、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、２-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２-メトキシエチル（メタ）アクリ

レート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、グリジル(メタ)アクリレート、3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキセタン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリレート2-アミノエチル、2-(2-ブロモプロピオニルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1-(メタ)アクリロキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル]プロピル(メタ)アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ[9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]オクタシロキサンの1-イルオキシ)ジメチルシリル]プロピル(メタ)アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオ

クチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、トリフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロメチル (メタ) アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキサデシルエチル (メタ) アクリレートなどである。

#### 【0044】

スチレン系モノマーの例は、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-アミナスチレン、p-スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルフェニルメチルジチオカルバメート、2-(2-ブromoプロピオニルオキシ) スチレン、2-(2-ブromoイソブチリルオキシ) スチレン、1-(2-((4-エチニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフ

エニル) - 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの、1-  
 (4-ビニルフェニル) - 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタ  
 シロキサン、1- (4-ビニルフェニル) - 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15  
 -ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチ  
 ルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロ  
 キサン-1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15  
 -ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>,  
 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9,  
 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9.  
 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-  
 (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9  
 . 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン-1-イル)  
 エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペ  
 ンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサ  
 ン-1-イル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-  
 ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]  
 オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5  
 . 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン-1-イルオキシ  
 ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>]  
 オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレ  
 ン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタ  
 シクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>, 15. 1<sup>7</sup>, 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン-  
 1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9,  
 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>, 9. 1<sup>5</sup>

， 15， 17， 13] オクタシロキサンー1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレンなどである。

#### 【0045】

その他の単官能性モノマーの例は、フッ素含有ビニルモノマー（パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなど）、ケイ素含有ビニル系モノマー（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど）、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド系モノマー（マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど）、ニトリル基含有ビニル系モノマー（アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、アミド基含有ビニル系モノマー（アクリルアミド、メタクリルアミドなど）、ビニルエステル系モノマー（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなど）、アルケニル基含有モノマー（エチレン、プロピレンなど）、共役ジエン系モノマー（ブタジエン、イソプレンなど）、；ハロゲン化ビニル（塩化ビニルなど）、ハロゲン化ビニリデン（塩化ビニリデンなど）、ハロゲン化アリル（塩化アリルなど）、アリルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、ビニルイソシアナートなどである。さらに、重合性二重結合を1分子中に1個有し、主鎖がスチレン、（メタ）アクリル酸エステル、シロキサンなどから構成されたマクロモノマーも挙げられる。

#### 【0046】

分子内に重合性二重結合を2個有する単量体の例は、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン ジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラブプロモビスフェノールA、ビス[(メタ)アクロキシポリエトキシ]ビスフェノールA、1, 3-ビス(ヒドロキシエチル)5, 5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオール ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシプロピル]テトラメチルジシロキサン等のジ(メタ)アクリレート系モノマー；その他ジビニルベンゼンなどである。さらに、分子中に重合性二重結合を2個有し、主鎖がシロキサンなどから構成されたマクロモノマーもあげられる。

#### 【0047】

分子内に重合性二重結合を3個以上有する多官能単量体の例は、トリメチロールプロパン トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール モノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチルイソシアネート) トリ(メタ)アクリレート、トリス(ジエチレングリコール)トリメレート トリ(メタ)アクリレート、3, 7, 14-トリリス[( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタエチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>, 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリリス[( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソブチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>, 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリリス[( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソオクチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>, 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリリス[( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>, 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリリス[( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)

ジメチルシロキシ) ] - 1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフェニルトリシクロ [7. 3. 3. 1<sup>5</sup>, 1<sup>1</sup>] ヘプタシロキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル) オクタシルセスキオキサンなどである。更に、分子中に重合性二重結合を2個以上を有し、主鎖がスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、シロキサンなどにより構成されたマクロモノマーも挙げられる。

## 【0048】

これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数を共重合させてもよい。共重合させる際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でもよい。なお、上記の「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸の総称であり、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「(メタ) アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシおよびメタアクリロイルオキシの総称である。

## 【0049】

次に、化合物(5)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、ビニル系単量体を原子移動ラジカル重合させる方法について説明する。本発明における原子移動ラジカル重合は、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルフォニル化合物を開始剤としてビニル系単量体をラジカル重合する方法である。この方法は、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866などに開示されている。

## 【0050】

本発明で利用する原子移動ラジカル重合法には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合法も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合は、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II)に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872)。

## 【0051】



重合触媒として用いられる遷移金属錯体の好ましい例は、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましい触媒は、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケル錯体である。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物の例は、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などである。銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルもしくはその誘導体、1, 10-フェナントロリンもしくはその誘導体、ポリアミン（テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミンなど）、またはL-（-）-スバルテイン等の多環式アルカロイドが配位子として添加される。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（ $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ）なども、触媒として好適である。

#### 【0052】

重合反応には溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤の例は、炭化水素系溶剤（ベンゼン、トルエンなど）、エーテル系溶剤（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなど）、ハロゲン化炭化水素系溶剤（塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、アルコール系溶剤（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなど）、ニトリル系溶剤（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート系溶剤（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アミド系溶剤（*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド）、水などである。これらは、単独で使用し

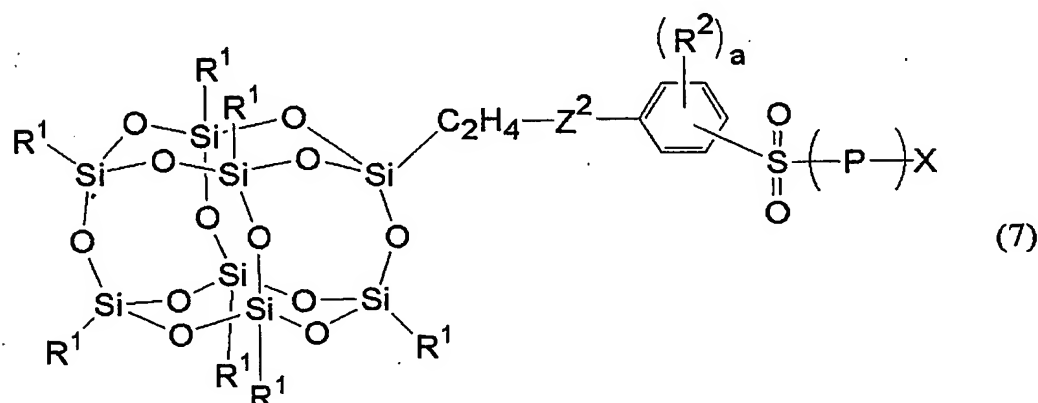
てもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 $\text{CO}_2$ を媒体とする系においても重合を行うことができる。なお、用いることができる溶剤はこれらの例に制限されない。

### 【0053】

原子移動ラジカル重合は、ビニル系単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。併用される有機金属錯体、または生成ラジカルは、酸素と接触すると失活する恐れがある。そのような場合には重合速度が低下したり、良好なリビング重合体を得られなかったりするため、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが肝要である。この反応では、あらかじめ、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要がある。そして、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。原子移動ラジカル重合の重合形態は、特に制限されず、慣用の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合などを採用することができる。そして、重合温度は $0\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であり、好ましい重合温度は、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲である。

### 【0054】

次に、化合物(7)の構造の制御について説明する。この化合物は、化合物(5)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、原子移動ラジカル重合法により製造される。



この式におけるPはビニル重合体であり、この他の記号および置換基の結合位置は、式(5)におけるこれらの記号および結合位置とそれぞれ同一である。

## 【0055】

用いるビニル系単量体の種類を適当に選ぶことによって、生成する化合物（7）の構造を制御することが可能である。例えば、単量体の単独重合を行えば、ホモポリマーが結合したシルセスキオキサンが得られる。複数の単量体を同時に添加して重合するとランダム共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。単量体を逐次的に添加する方法、例えば、第一の単量体の重合が完結した後、第二の単量体を添加して重合を完結させる等の方法をとれば、ブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。この段階的な重合を複数の単量体を用いて繰り返し行うことで、マルチブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることが可能である。そして、必要に応じて多官能単量体を共存させることで、三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。

## 【0056】

通常のビニル系単量体重合時に、開始剤と重合性官能基を併せ持つ化合物（イニシエーターモノマー）、例えば2-（2-ブロモプロピオニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-ブロモイソブチリルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-ブロモプロピオニルオキシ）スチレン、2-（2-ブロモイソブチリルオキシ）スチレンなどを併用することで、高分岐型ポリマーが結合したシルセスキオキサンを得ることができる。また重合性官能基として、例えば（メタ）アクリル基やスチリル基を有するトリアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、シルセスキオキサンなどを併用することで、ケイ素化合物を積極的に導入することも可能である。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体、例えば1-（2-（（4-エテニルフェニル）メトキシ）-1-フェニルエトキシ）-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロキシ-2-フェニル-2-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ）エタン、（1-（4-（（4-（メタ）アクリロキシ）エトキシエチル）フェニルエトキシ）ピペリジン、またはビニルフェニルメチルジチオカルバメートなどを共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式（例えばニトロキシル重合や光イニフアタ重合）でビニル系単量体を重合させて、グラフト共重合体を形成させることもできる。

## 【0057】

またオキシタニル基を有する単量体、例えば3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキシタンなどと共重合させた後、得られた重合体にジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートまたは(4-ペンタデシルオキシフェニル)フェニルアイオドニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの開始剤を共存させることにより、光カチオン重合を誘起させることができる。

## 【0058】

次に化合物(7)の精製方法について説明する。この化合物の単離・精製は、未反応のビニル系単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、再沈殿操作による精製法が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(7)および未反応のビニル単量体を含む重合反応液に、化合物(7)は溶解しないけれども未反応のビニル単量体は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて化合物(7)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(7)および未反応のビニル単量体を含む重合反応液の重量に基づいて20～50倍である。

## 【0059】

好ましい沈殿剤は、重合溶剤と相溶し、化合物(7)を全く溶解せず、未反応のビニル単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類または脂肪族炭化水素である。特に好ましい沈殿剤はヘキサンである。そして、さらに未反応モノマーの除去効率をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。この方法により、化合物(7)のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応モノマーと重合体とを分離することができる。

## 【0060】

上記方法により単離した化合物(7)には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性などの問題が生ずることがある。従って、重合反応終了時にこの触媒残渣を除去する必要がある。触媒残渣は、活性炭などを用いた吸着処理により除去することができる。他の吸着

剤として、酸性、塩基性またはキレート形のイオン交換樹脂、ゼオライト、シリカゲルまたはアルミナなどの無機系吸着剤などを用いることができる。無機系吸着剤は、固体酸、固体塩基、または中性の性格を有し、粒子は多孔質構造を持っているため、吸着能が非常に高い。低温から高温までの広い温度範囲で使用可能であることも、無機系吸着剤の特徴の一つである。無機系吸着剤の代表的な例は、二酸化珪素、酸化マグネシウム、シリカゲル、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート、活性アルミナ、酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤、ゼオライト系吸着剤（珪酸アルミニウムナトリウムなどの含水アルミノ珪酸塩鉱物群）、ドーナイト類化合物、ハイドロタルサイト類化合物などである。

#### 【 0 0 6 1 】

ゼオライトには天然産と合成品があるが、いずれでもよい。二酸化ケイ素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化ケイ素としては、活性白土を酸処理して得られる粘土鉱物から作られるケイ酸、カープレックス B S 3 0 4、カープレックス B S 3 0 4 F、カープレックス # 6 7、カープレックス # 8 0（いずれもシオノギ製薬）などの合成ケイ酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。アルミニウムシリケートは、ケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード 7 0 0 シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ハイドロタルサイト類化合物は、アルミニウム、マグネシウムの含水水酸化物および炭酸塩からできている。合成品としてはキョーワード 5 0 0 シリーズ、キョーワード 1 0 0 0（いずれも協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【 0 0 6 2 】

酸性吸着剤および塩基性吸着剤は、活性炭と併用されることが好ましい。酸性吸着剤の例は、酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートなどである。塩基性吸着剤の例は、活性アルミナ、前記のゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイ

ト類化合物などである。これらの吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。そして、原子移動ラジカル重合により製造される化合物(7)は、活性アルミナと接触させることにより精製することができる。活性アルミナは、アルドリッチ社などからの市販品を用いることができる。活性アルミナをこれ以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は、吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は反応液そのままでもよく、反応液を溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは室温～180℃で行うのがよい。そして吸着剤の使用量は、化合物(7)の重量に基づいて、0.1～500重量%の範囲である。経済性と操作面を考慮すると、更に好ましい範囲は0.5～10重量%である。

#### 【0063】

吸着剤と重合体溶液の固液接触には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式の方法が利用できる。この他に、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式などの連続式の方法も利用できる。さらに必要に応じて、攪拌による混合分散操作に、容器の振とうまたは超音波の利用などの、分散効率を向上させる操作を組み合わせることができる。重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて水洗処理を行い、精製された重合体溶液を得る。吸着剤による処理は、最終生成物である化合物(7)に対して行えばよいが、この重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるブロック共重合体の各重合段階において、この重合体を単離し、吸着処理を行なうことも可能である。吸着剤による処理を行った化合物(7)は、貧溶剤中で析出させたり、溶剤などの揮発成分を減圧下で溜去することにより分離してもよい。

#### 【0064】

生成した化合物(7)の分子量および分子量分布の解析方法について説明する。通常、ビニル系重合体の分子量は、ポリスチレンやポリ(メチル メタアクリ

レート) のような直鎖状のポリマーを標準試料とした校正曲線を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定することが可能である。従って、生成した化合物 (7) の分子量および分子量分布は、GPCにより解析することが可能である。

#### 【0065】

化合物 (7) は末端部分がシルセスキオキサンであるため、酸性条件下または塩基性条件下で、容易に分解することができる。すなわち、シルセスキオキサンからビニル系重合体を切り離した後に、その分子量を測定することで、成長ポリマー鎖の分子量解析の精度をさらに向上させることもできる。化合物 (7) を分解させるためには、酸性条件下で分解するのであればフッ化水素酸を用いることが好ましく、塩基性条件下で分解するのであれば水酸化カリウムを用いることが好ましい。化合物 (7) の分解は、均一混合系およびエマルジョン系のどちらでも行うことができる。例えば、化合物 (7) を溶解できる有機溶剤 (テトラヒドロフラン、アセトニトリルなど) とフッ化水素酸との混合系で、化合物 (7) のシルセスキオキサン部分を分解することができる。またエマルジョン系、例えばトルエンとフッ化水素酸との混合系においてもシルセスキオキサン部分の分解を行うことが可能であり、この際には、相間移動触媒の併用が好ましい。また水酸化カリウムを用いる場合は、テトラヒドロフラン、エタノールおよび水の混合溶剤中で分解をすることも可能である。

#### 【0066】

これらの方法により切り離したビニル系重合体をGPC測定することにより、化合物 (7) 中のビニル系重合体の分子量を求めることができる。また粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、化合物 (7) の分子量を求めることも可能である。化合物 (7) の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。

#### 【0067】

化合物 (7) の好ましい分子量は、ポリ (メチル メタアクリレート) 換算で、数平均分子量が500~1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000~100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に

特別な意味があるわけではない。そして分子量分布は、分散度 ( $M_w/M_n$ ) で 1.01 ~ 2.0 の範囲であることが好ましい。

#### 【0068】

化合物 (7) の分子量は、ビニル系単量体と開始剤である化合物 (5) との割合により調整することができる。すなわち、ビニル系単量体 / 化合物 (5) のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、化合物 (7) の理論分子量を予測することができる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体 / 化合物 (5) のモル比}) + MW_I$$

この計算式において、 $M_n$  は理論数平均分子量、 $MW_M$  はビニル系単量体の分子量、 $MW_I$  は化合物 (5) の分子量である。

前記の数平均分子量範囲を有する重合体を得ようとする場合には、ビニル系単量体 / ハロゲン化アルキルフェニル基のモル比を、およそ 2/1 ~ およそ 4000/1、好ましくはおよそ 10/1 ~ およそ 5000/1 の範囲から選択できる。

またこの数平均分子量は、重合時間を変化させることによって調整することもできる。単量体の消費率 (以下、「転化率」と称することがある。) を求める方法としては、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、ガスクロマトグラフィーのいずれ方法も採用することができる。

#### 【0069】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

##### 実施例 1

##### <ポリフェニルシルセスキオキサン (化合物 A) の合成>

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 2 リットルのセパラブル 4 つ口フラスコに、氷水 (640.7 g)、トルエン (200 g) を仕込み、攪拌羽根により攪拌し、フラスコ内を 0℃ に冷却した。ついで、フェニルトリクロロシラン (211.5 g)、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したトルエン (130 g) の混合溶液を、フラスコ内の温度が 2℃ を超えない程度に 1 時間掛けて滴



下した。次いで室温で30分間攪拌した後、純水で水洗し、加熱減圧留去して120.7gの化合物Aを得た。得られた化合物Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）で分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が約3100の固体であった。

#### <ナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）の合成>

環流冷却器、温度計を取り付けた500ml-4つ口フラスコに、上記で得られた化合物A（12.9g）、モレキュラシーブスで1昼夜乾燥したテトラヒドロフラン（250ml）、水酸化ナトリウム（4.0g）を仕込み、回転子を投入し67℃で加熱環流した。約4時間後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま1時間環流を続けて反応を終了させた。析出した固体をテトラヒドロフランで洗浄し、濾過、真空乾燥して10.1gの化合物Bを得た。

【0070】

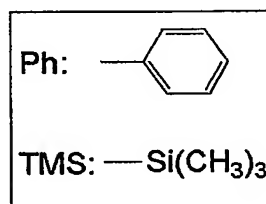
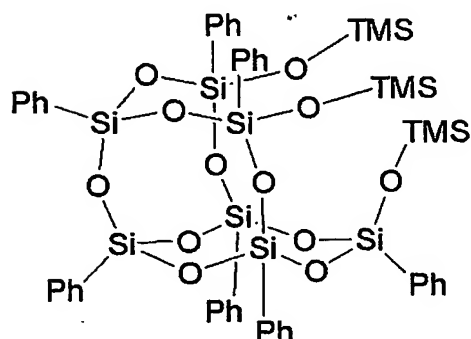
#### 実施例2

##### <化合物Bへのトリメチルシリル基の導入（化合物C）>

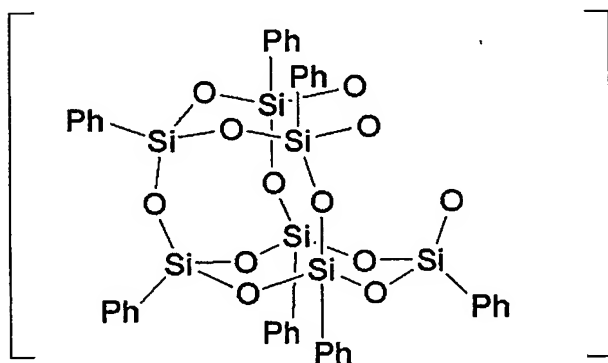
環流冷却器を取り付けた200mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物B（2.0g）、トルエン（100g）、トリエチルアミン（1.7g）、トリメチルクロロシラン（1.4g）と回転子を投入し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥して2.1gの化合物Cを得た。得られた化合物Cについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析、およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャート、および $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在する事が確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基に由来する11.547ppm、フェニル基を有しT構造に由来する-77.574ppm、-78.137ppm、-78.424ppm（いずれもテトラメチルシランを基準）のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は前記式（5）に示す構造体の理論分子量と一致した。IR分析スペクトルの測定結果から、1430, 1590 $\text{cm}^{-1}$ にSi-Phの変角振動、1960~1760 $\text{cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 $\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Siの伸縮振動、

$1250\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{Si}-\text{CH}_3$  の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物（化合物C）が式（9）で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）は式（10）で表される構造を有していることが分かった。

【0071】

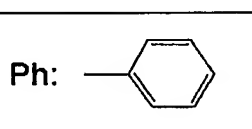


(9)



-3Na

(10)



【0072】

### 実施例 3

<2-（4-クロロスルフォニルフェニル）エチル- $\text{T}_8$ -フェニルシルセスキオキサン（化合物D）の合成>

滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた500ml-四つ口フラスコに、氷浴中、実施例1で得られた化合物B（10g）およびテトラヒドロフラン（200ml）を導入した。そのまま、液体窒素を用いて、充分冷却した後、2-（4-クロロスルフォニルフェニル）エチルトリクロロシラン/メチレ

ンクロライド溶液 (50 wt-%) (10.17 g、化合物Bに対して1.5当量)を加えた。その後、再び氷浴中で攪拌し、さらに1時間攪拌させた後、反応液を濾過に付した。濾液をロータリーエバポレータにて溶剤除去し、白色の粘ちょう性液体を得た。得られた粘ちょう性液体に酢酸エチル (100 ml)を加えた後、白濁するまでロータリーエバポレータにて濃縮し、そのまま大気圧下で4時間静置した。その後、ガラスフィルター (G3級) にて濾過を行い、白色の結晶 1.16 gを得た (収率10%)。得られた化合物をオルトジクロロベンゼンに溶解 (30.5 wt-%) させてガスクロマトグラフィー測定を行った結果、不純物等の存在は確認されなかった。GPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。IR、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、および $^{29}\text{Si}$  NMRの結果から、化合物Dが式 (11) で表される構造を有していることが分かった。

## 【0073】

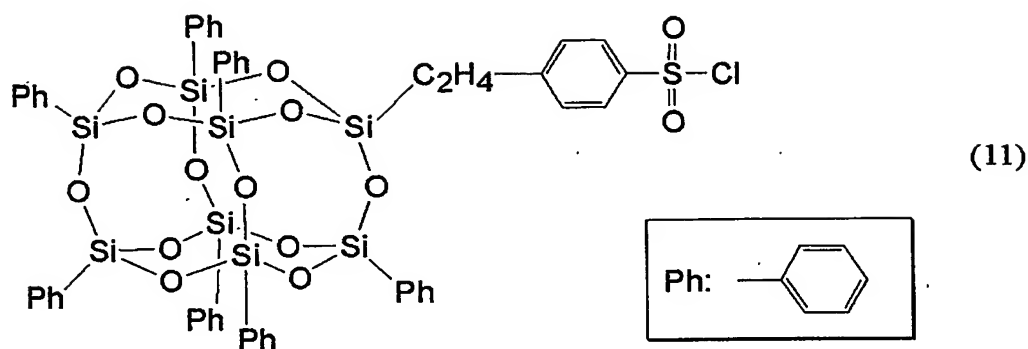
IR:  $\nu = 1430$  (Si-Ph), 1380, 1190 ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1020 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $\delta$  7.79~7.30 (m, 39H, Si-[ $\text{C}_6\text{H}_5$ ],  $-\text{[C}_6\text{H}_4\text{]}-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 2.91 (t, 2H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 1.23 (t, 2H, Si-[ $\text{CH}_2$ ]-)

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): 152.3, 142.0, 129.3, 127.2 ( $-\text{[C}_6\text{H}_4\text{]}-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 134.3, 131.1, 130.2, 128.1 (Si-[ $\text{C}_6\text{H}_5$ ]), 29.0 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 13.0 (Si-[ $\text{CH}_2$ ]-)

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): -66.69 ( $-\text{CH}_2-\text{[SiO}_{1.5}\text{]})$ , -78.35, -78.41, -78.67 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{[SiO}_{1.5}\text{]})$

【 0 0 7 4 】



【 0 0 7 5 】

## 実施例 4

## ＜重合用溶液の調製＞

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物D／メタクリル酸メチル／L－（－）－スパルテイン／アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気（圧力：1．0 P a）を3回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてケイ素化合物／メタクリル酸メチル／L－（－）－スパルテイン／アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。この重合用溶液において、化合物D、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL－（－）－スパルテインの割合を、この順のモル比で1：500：2：4とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が50wt－％となる量とした。

## ＜重合＞

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットし、所定時間重合を行って、褐色の粘ちような重合物（1 a）の溶液を得た。このときの重合条件は、重合温度：70℃、重合時間：0．5時間であった。その後、重合物（1 a）の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランにて所定濃度に希釈した後、GPC測定を行った。なお当該重合系におけるモノマー転化率は、濃度が既知のポリ（メチル メタアクリレート）のGPC測定から得られたピーク面積を基準と

して解析した。当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（1 a）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。なお、GPC測定条件は下記の通りである。

装置： 東ソー株式会社製、8020 Series（検出器：示差屈折率計）

溶剤：テトラヒドロフラン

流速：0.8 ml/min

カラム温度：40℃

使用カラム：昭和電工株式会社製、Shodex KF-LG (GUARDCOLUMN) + Shodex KF-80 4L（排除限界分子量（ポリスチレン）：400000）×2本

校正曲線用標準試料：Polymer Laboratories社製、Polymer Standards (PL), Poly (methyl methacrylate)

【0076】

#### 実施例 5

重合時間を1時間に替えた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（1 b）の溶液を得た。

実施例4の場合と同様にして、GPC測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（1 b）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0077】

#### 実施例 6

重合時間を2時間に替えた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（1 c）の溶液を得た。

実施例4の場合と同様にして、GPC測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（1 c）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0078】

#### 実施例 7

重合時間を3時間に替えた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（1 d）の溶液を得た。

実施例4の場合と同様にして、GPC測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物(1d)の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0079】

#### 実施例8

重合時間を4時間に替えた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物(1e)の溶液を得た。

実施例4の場合と同様にして、GPC測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物(1e)の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0080】

#### 実施例9

重合時間を14時間に替えた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物(1f)の溶液を得た。

実施例4の場合と同様にして、GPC測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物(1f)の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0081】

#### 実施例10

##### <重合用溶液の調製>

この実施例においては、重合用溶液における化合物D、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルティンの割合を、この順のモル比で1:500:1:2とした。そしてアニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt-%となるように用いた。

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物D/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルティン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力:1.0Pa)を行った。室温条件で凍結させた溶液を融解させた後、乾燥アルゴンガスで

置換した。凍結真空脱気とアルゴン置換を行う操作を計3回繰り返し行った後、アルゴン封入の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてケイ素化合物／メタクリル酸メチル／L-（-）-スパルテイン／アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させ、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

#### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットし、所定時間重合を行って、褐色の粘ちょうな重合物（2a）の溶液を得た。このときの重合条件は、重合温度：70℃、重合時間：1時間であった。その後、重合物（2a）の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランにて所定濃度に希釈した後、GPC測定を行った。なお当該重合系におけるモノマー転化率は、重合溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、 $^1\text{H}$ -NMR測定を行うことで、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。 $^1\text{H}$ -NMR測定による当該重合系におけるモノマー転化率、GPC測定による重合物（2a）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。なお、GPC測定条件は、実施例4の場合と同様である。

#### 【0082】

##### 実施例11

重合時間を2時間に替えた以外は、実施例10と同様にして重合を行い、褐色の粘ちょうな重合物（2b）の溶液を得た。

実施例10の場合と同様にして、 $^1\text{H}$ -NMR測定による当該重合系におけるモノマー転化率、GPC測定による重合物（2b）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

【0083】

&lt;表4&gt;

| 実施例 | 重合物  | 転化率<br>(mol-%) | 数平均分子量<br>(Mn) | 分散度<br>(Mw/Mn) |
|-----|------|----------------|----------------|----------------|
| 4   | (1a) | 6.51           | 3,000          | 1.11           |
| 5   | (1b) | 8.42           | 4,300          | 1.11           |
| 6   | (1c) | 16.7           | 9,400          | 1.10           |
| 7   | (1d) | 18.9           | 13,500         | 1.09           |
| 8   | (1e) | 34.3           | 20,600         | 1.11           |
| 9   | (1f) | 67.3           | 39,600         | 1.13           |
| 10  | (2a) | 4.4            | 3,800          | 1.15           |
| 11  | (2b) | 8.2            | 4,200          | 1.12           |

【0084】

## 実施例 12

## &lt;重合用溶液の調製&gt;

この実施例においては、重合用溶液における化合物D、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で1:300:1:2とした。そして、アニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt-%となるように用いた。

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物D/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力:1.0Pa)を3回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてケイ素化合物/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

## &lt;重合&gt;

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットし、所定時間重合



を行って、褐色の粘ちような重合物（3 a）の溶液を得た。このときの重合条件は、重合温度：7 0℃、重合時間：2 時間であった。その後、重合物（3 a）の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランにて所定濃度に希釈した後、GPC 測定を行った。なお当該重合系におけるモノマー転化率は、濃度が既知のポリ（メチル メタアクリレート）のGPC 測定から得られたピーク面積を基準として解析した。当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（3 a）の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。なお、GPC 測定条件は実施例 4 の場合と同様である。

## 【 0 0 8 5 】

## 実施例 1 3

重合時間を 4 . 1 7 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（3 b）の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（3 b）の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 8 6 】

## 実施例 1 4

重合時間を 6 . 1 5 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（3 c）の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（3 c）の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 8 7 】

## 実施例 1 5

重合時間を 9 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物（3 d）の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物（3 d）の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 8 8 】

## 実施例 1 6

重合時間を 1 2 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 ( 3 e ) の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 ( 3 e ) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 8 9 】

## 実施例 1 7

重合時間を 2 0 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 ( 3 f ) の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 ( 3 f ) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 9 0 】

## 実施例 1 8

重合時間を 6 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 ( 3 g ) の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 ( 3 g ) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 9 1 】

## 実施例 1 9

重合時間を 8 . 5 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 ( 3 h ) の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 ( 3 h ) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 2 0

重合時間を 1 1 時間に替えた以外は、実施例 1 2 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 (3 i) の溶液を得た。

実施例 1 2 の場合と同様にして、GPC 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 (3 i) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

【 0 0 9 3 】

## 実施例 2 1

## ＜重合用溶液の調製＞

この実施例においては、重合用溶液における化合物 D、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L - ( - ) - スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 3 0 0 : 2 : 4 とした。そして、アニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が 5 0 w t - % となるように用いた。

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物 D / メタクリル酸メチル / L - ( - ) - スパルテイン / アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 ( 圧力 : 1 . 0 P a ) を 3 回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてケイ素化合物 / メタクリル酸メチル / L - ( - ) - スパルテイン / アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

## ＜重合＞

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットし、所定時間重合を行って、褐色の粘ちような重合物 (4 a) の溶液を得た。このときの重合条件は、重合温度 : 7 0 ° C 、重合時間 : 2 時間であった。その後、重合物 (4 a) の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランにて所定濃度に希釈した後、GPC 測定を行った。なお当該重合系におけるモノマー転化率は、濃度が既知のポリ ( メチルメタアクリレート ) の GPC 測定から得られたピーク面積を基準として解析した。当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 (4 a) の分子量および分

子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。なお、G P C 測定条件は実施例 4 の場合と同様である。

【 0 0 9 4 】

#### 実施例 2 2

重合時間を 4 時間に替えた以外は、実施例 2 1 と同様にして重合を行い、褐色の粘ちような重合物 (4 b) の溶液を得た。

実施例 2 1 の場合と同様にして、G P C 測定による当該重合系におけるモノマー転化率、重合物 (4 b) の分子量および分子量分布の解析結果は、表 5 に示す通りであった。

【 0 0 9 5 】

<表5>

| 実施例 | 重合物  | 転化率<br>(mol-%) | 数平均分子量<br>(Mn) | 分散度<br>(Mw/Mn) |
|-----|------|----------------|----------------|----------------|
| 12  | (3a) | 10.1           | 2,600          | 1. 10          |
| 13  | (3b) | 14.4           | 4,700          | 1. 08          |
| 14  | (3c) | 16.6           | 6,500          | 1. 07          |
| 15  | (3d) | 22.8           | 10,900         | 1. 07          |
| 16  | (3e) | 27.9           | 13,200         | 1. 08          |
| 17  | (3f) | 39.9           | 18,400         | 1. 10          |
| 18  | (3g) | 34.7           | 13,500         | 1. 07          |
| 19  | (3h) | 52.8           | 20,500         | 1. 09          |
| 20  | (3i) | 59.5           | 26,500         | 1. 08          |
| 21  | (4a) | 18.4           | 6,600          | 1. 08          |
| 22  | (4b) | 23.2           | 8,200          | 1. 08          |

【 0 0 9 6 】

#### 【発明の効果】

本発明が提供するケイ素化合物は、優れたリビング重合性のラジカル重合開始機能を有するシルセスキオキサン誘導体であり、従来のシルセスキオキサンとは全く異なる特性を発現することが期待される。例えば、アクリル系モノマーを共存させることにより重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサンの構造の 1

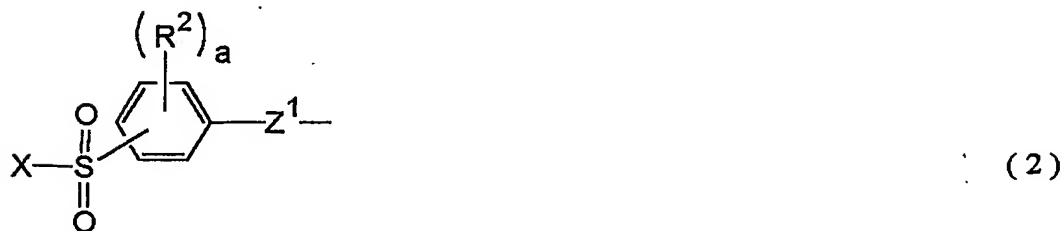
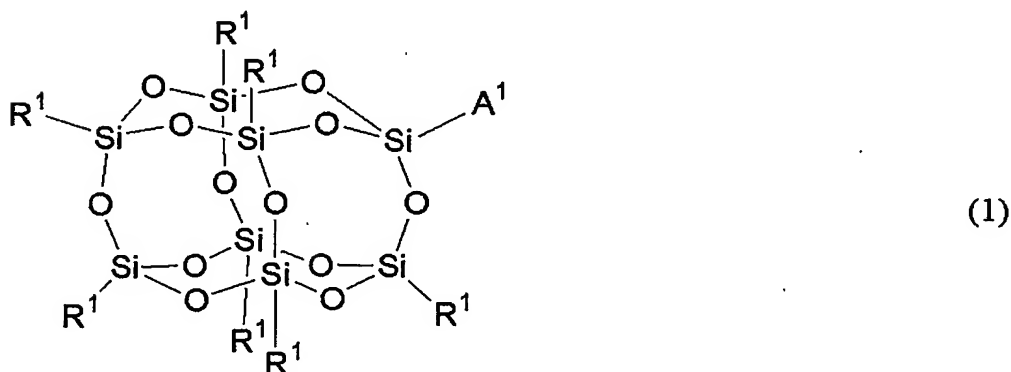
点を起点にしてアクリル系ポリマーを形成させることが可能である。このようにして得られた末端にシルセスキオキサン構造の有機基を有する重合体については、そのシルセスキオキサン構造の有機基同士の相互作用を積極的に利用することも可能である。これにより構造の明確な有機-無機複合材料が得られるだけでなく、この重合体の分子集合体としての構造を制御することも可能である。そして、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としての機能以外の特性をも更に有する。例えば、ハロゲン化スルフォニル基は強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を反応させることにより、各種シルセスキオキサン誘導体を合成することが可能である。従って当該化合物は、有機合成に有用な中間体として活用することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】従来の有機-無機複合材料においては、有機ポリマーの構造および複合化技術に問題があり、複合体の分子集合体としての構造を制御することは極めて困難であった。本発明の目的は、重合性単量体に対してリビングラジカル重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物を提供することによって、上記の問題点を解決することである。

【解決手段】式(1)で示されるケイ素化合物。式(1)において、 $R^1$ は水素原子、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$ はハロゲン化スルホニル基によって置換された有機基であり、式(2)で示される基が好ましい。式(2)において、 $X$ はハロゲンであり、 $R^2$ はアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $Z^1$ は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。



【選択図】 なし。

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-229790

【補正をする者】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学  
研究部門 1

【氏名】 大野 工司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学  
研究部門 1

【氏名】 辻井 敬亘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学  
研究部門 1

【氏名】 福田 猛

【その他】 発明者 辻井敬亘の「亘」を誤って「宣」と記載してしま  
った。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
氏 名 チッソ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月14日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
氏 名 チッソ株式会社